

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 742 657**

②1 N° d'enregistrement national : **95 15290**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/08, A 61 K 7/075

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 21.12.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 27.06.97 Bulletin 97/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : CAUWET MARTIN DANIELE, LION  
BERTRAND et MONDET JEAN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES CONTENANT L'ASSOCIATION  
D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN POLYMERE CATIONIQUE.

⑤7 L'invention a pour objet une composition pour le traite-  
ment des matières kératiniques en particulier des cheveux  
humains, contenant dans un milieu aqueux cosmétique-  
ment et/ou dermatologiquement acceptable au moins:

a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un  
monomère à insaturation éthylénique et comportant dans  
la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équi-  
molaires ou pratiquement équimolaires de charges négati-  
ves et de charges positives; ledit polymère étant insoluble  
dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1%  
en poids et à 20° C;

b) un polymère cationique dont la densité de charge ca-  
tionique est inférieure ou égale à 4 meq/g.

Elles sont utilisées comme produits capillaires à rincer  
pour le lavage, le soin, et/ou le coiffage. Elles présentent  
un bon effet coiffant et de bonnes propriétés de démêlage  
des cheveux mouillés.

FR 2 742 657 - A1



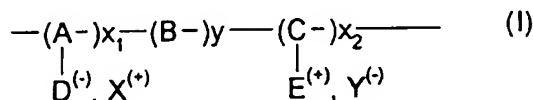
**COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES  
CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE POLYAMPHOLYTE ET D'UN  
POLYMERE CATIONIQUE**

- 5 La présente invention est relative à de nouvelles compositions pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux contenant l'association d'un polymère polyampholyte et d'un polymère cationique ainsi que leurs utilisations.
- 10 On recherche depuis quelques années dans le domaine des shampoings et après-shampoings des produits conditionneurs des cheveux permettant d'apporter des effets cosmétiques supplémentaires après application et rinçage. On cherche notamment à réaliser des shampoings ou après-shampoings apportant des propriétés coiffantes.
- 15 On a envisagé dans la demande de brevet JP 7-15115 et le brevet USP 4 994 088 des compositions shampoings à base de polymères polyampholytes. Il s'agit de polymères polyélectrolytes particuliers ayant des quantités équimolaires (ou pratiquement équimolaires) de charges négatives et de charges positives. Ces polymères sont généralement insolubles dans l'eau et présentent la caractéristique de se déposer sur
- 20 les cheveux par dilution et précipitation lors de l'étape de rinçage et de fixer et/ou de maintenir la chevelure après application du shampoing.
- Les polymères polyampholytes présentent cependant l'inconvénient de freiner le démêlage des cheveux mouillés.
- 25 La demanderesse a découvert qu'en associant à ces polymères polyampholytes certains polymères cationiques que l'on définira plus loin, on pouvait obtenir de manière surprenante des compositions capillaires rincées apportant, après application, à la fois des propriétés coiffantes et de bonnes propriétés de démêlage des cheveux humides.
- 30 Les compositions selon l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :
- 35 a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et comportant dans la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids et à 20° C ;
- 40 b) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g.
- 45 Les polymères "polyampholytes" correspondant à la définition indiquée ci-dessus, conformes à l'invention présentent une charge globale proche de zéro à un pH voisin de 7.
- 50 Ces polymères sont en général insolubles dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 0,1% en poids et à 20° C. Certains peuvent se solubiliser dans des solutions aqueuses d'électrolytes, de préférence contenant des électrolytes minéraux. Certains peuvent également se solubiliser directement dans une base lavante à base de tensio-actifs, d'autres se solubilisent dans une base lavante en présence supplémentaire d'électrolytes. La solubilité de ces polymères dans le milieu aqueux dépendra de la structure du polyampholyte choisi. D'une façon générale, ces polymères vont pouvoir se

déposer sur les cheveux par dilution et précipitation lors du rinçage, qu'ils soient appliqués en présence ou non d'électrolytes et/ou de tensio-actifs.

Les polymères polyampholytes de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

(1) les polymères de formule suivante :



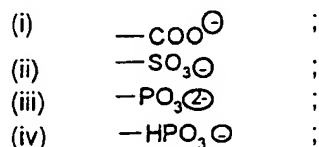
10

dans laquelle :

- A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe  $\text{D}^{(-)}$

15

-  $\text{D}^{(-)}$  désigne un groupement anionique choisi dans le groupe constitué par :



20

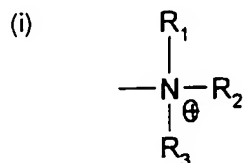
-  $\text{X}^{+}$  désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;

- B- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, hydrophobe ou hydrophile, de préférence peu polaire ;

25

- C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupement -  $\text{E}^{(+)}$ ;

-  $\text{E}^{(+)}$  désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :



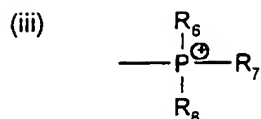
30

dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{--C}_{22}$ , linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;



dans laquelle  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;

35



où  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

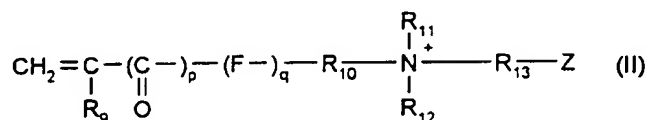
- 5 -  $Y^{(-)}$  désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou de la quaternisation des groupes E ;

$x_1$ ,  $x_2$  et  $y$  désignent respectivement les pourcentages en moles en groupe A, en groupe B et en groupe C ;

- 10  $x_1$  et  $x_2$  étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de 0 pour un pH voisin de 7 ; la somme  $x_1 + x_2$  étant de préférence supérieure ou égale à 40 % mole et  $y$  étant de préférence inférieur ou égale à 60 % mole.

15

(2) les polymères bétainiques de formule suivante :



- 20 dans laquelle :

$R_9$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , linéaire ou ramifié ;

- 25 Z désigne  $\text{COO}^{(-)}$ ,  $\text{SO}_3^{(-)}$  ou  $\text{HPO}_3^{(-)}$  ;

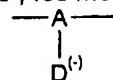
F désigne -NH ou O ou forme avec le groupe  $R_{10}$  un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en  $C_5$ - $C_7$  ;

- 30  $R_{10}$  et  $R_{13}$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe  $-(\text{CH}_2)_n-$  avec  $n$  entier allant de 1 à 4 ;

$R_{10}$  peut former avec  $R_{11}$  et  $R_{12}$  un hétérocycle en  $C_5$ - $C_7$  ;

- 35 p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

Dans la formule générale (I) telle que définie ci-dessus ; les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure :



- 40 - lorsque  $D^{(-)}$  désigne la fonction carboxylate, sont choisis parmi les sels d'acides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques (cycloaliphatiques ou aromatiques tels que les sels de l'acide crotonique, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide vinylbenzoïque ; les sels des diacides carboxyliques tels que les sels de l'acide maléique, fumarique ou itaconique ainsi que leurs monoesters et monoamides ;

- 45 - lorsque  $D^{(-)}$  désigne la fonction sulfonate, sont choisis parmi les sels de l'acide acrylamido 2-méthyl-2 propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique et de l'acide

styrène sulfonique sous forme neutralisée ; les sels du (méth)acrylate de 2-sulfoéthyle ;

- 5 - lorsque  $D^{(*)}$  désigne la fonction phosphonate, sont par exemple les sels de l'acide vinylphosphonique neutralisé.

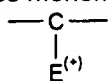
Le contre ion  $X^{(*)}$  associé à  $D^{(*)}$  résulte en général de la neutralisation du groupe D par une base minérale telle que NaOH ou KOH ou une base organique telle qu'une amine ou un aminoalcool.

- 10 Dans la formule générale (I), les monomères conduisant aux motifs de structure -B- sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes, plus particulièrement peu polaires et sont choisis de telle sorte que le polymère final ne soit pas soluble dans l'eau en l'absence d'électrolyte et/ou de tensio-actif.

- 15 A titre d'exemple, on peut citer les monomères vinyliques tels que les esters vinyliques en  $C_1$ - $C_{24}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines comme l'éthylène, le styrène et ses dérivés substitués ; les esters ou les amides d'acide (méth)acrylique en  $C_1$ - $C_{24}$  linéaires, ramifiés ou cycliques.

- 20 Les monomères conduisant par copolymérisation aux motifs -B- peuvent être copolymérisés avec des macromères siliconés présentant une fonction vinylique terminale. Ils peuvent également être copolymérisés par des monomères à groupes fluorés ou perfluorés du type vinylique, allylique ou (méth)acrylique comme par exemple  
25 le fluorure de vinylidène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène ; les (meth)acrylates perfluorés comme le (méth)acrylate de perfluorohexyle ou de perfluorooctyle.

Dans la formule générale (I), les monomères conduisant après copolymérisation aux motifs de structure :



- 30 monomères, du type (méth)acrylique, vinylique, allylique ou diallylique comportant une fonction amine tertiaire quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

On peut citer par exemple :

- 35 - le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate,  
- le diéthylaminoéthyl(méth)acrylate,  
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylate,  
- le diméthylaminopropyl(méth)acrylamide,  
- le 2-vinylpyridine,  
40 - la 4-vinylpyridine,  
- la diméthylallylamine,

quaternisés par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

- 45 Les polyampholytes de formule (I) particulièrement préférés sont choisis parmi les copolymères styrène sulfonate de sodium/chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate et les copolymères styrène sulfonate/chlorure de triméthylammonio propyl-(méth)acrylamide.

- 50 Les poids moléculaires des polyampholytes peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence supérieurs à 10.000.

Les polyampholytes de formule (II) particulièrement préférés sont choisis dans le groupe constitué par :

- 5 - le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde (J.C. SALAMONE, Polymer 1978, vol 19, P 1157) ;
- le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;
- 10 - le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly diméthyl (2 méthacryloxyéthyl) (3 sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;
- 15 - le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;
- le poly N-(3-sulfopropyl) N méthacrylamidopropyl N, N-diméthyl ammonium bétaine.

Ces polysulfobétaïnes sont citées dans Encyclopedia of Polymer Science and Engineering - Second Edition - vol 11, p 517.

- 20 Les polyampholytes de formule (I) peuvent être synthétisés par copolymérisation directe en solution dans l'eau avec ou sans électrolyte, par polymérisation en solution en milieu eau/solvant organique. Ils peuvent être obtenus par copolymérisation par précipitation ou polymérisation en dispersion dans un milieu eau/solvant organique. Les méthodes
- 25 générales de polymérisation de ces polymères sont décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, vol 11, p 521, Wiley Interscience.

Ils peuvent également être obtenus par polymérisation en émulsion inverse en présence d'eau et d'un solvant organique selon le procédé décrit dans l'article de J. M. CORPART et F. CANDAU, Macromolecules, vol. 26, n° 6 p 1333, 1993.

- 30 Ils peuvent être obtenus aussi par copolymérisation «miscellaire» dans l'eau suivant un procédé décrit dans l'article I. LACIK, Polymer, (1995), 36 (16), 3197-3211.

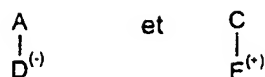
- 35 Lorsque la polymérisation est effectuée en solution dans l'eau, on utilise de préférence un amorceur hydrosoluble comme le persulfate de sodium ou de potassium ou un système redox.

- 40 Lorsque la polymérisation est effectuée en milieu organique ou hydroorganique, on peut également utiliser des amorceurs organiques. Pour contrôler le poids moléculaire final, la présence d'un agent de transfert peut être nécessaire dans le milieu de polymérisation.

- 45 Les monomères constituant les polyampholytes de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés. Lorsqu'on opère avec des monomères déjà neutralisés en solution dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une autoneutralisation des groupes anioniques et cationiques entre eux ; ce qui peut provoquer une précipitation du polymère formé.

- 50 Lorsqu'on opère en milieu dilué dans l'eau, on observe, lors de la polymérisation, une expulsion totale ou partielle des contre ions  $X^+$  et  $Y^-$  dans la solution aqueuse.

Les polyampholytes de formule (I) peuvent également être obtenus par polymérisation directe de la paire d'ions monomères :



selon la méthode décrite par J.C. SALAMONE dans l'article extrait du J. Macromol. Sc. Chem. A22 (5-7) p 653-664 (1985).

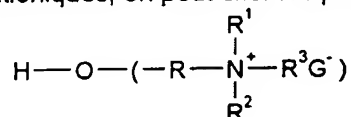
- 5 Les polymères polyampholytes de formule (II) peuvent être obtenus par synthèse du monomère déjà bétainisé en effectuant une réaction de quaternisation puis une polymérisation. Ils peuvent également être obtenus par réalisation du polymère à groupes amines puis par quaternisation.
- 10 Les polymères polyampholytes de l'invention sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions allant de préférence de 0,01 à 20 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention ont en général un poids moléculaire moyen en masse d'au moins 5000, préférentiellement d'au moins 10.000 et inférieur à 10.000.000 et plus particulièrement allant de 100.000 à 2.000.000. Ils ont en général des motifs contenant un atome d'azote tels que des motifs ammoniums quaternaires ou amino ou leurs mélanges. Leur densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g et de préférence supérieure ou égale à 0,9 meq/g et plus  
20 préférentiellement comprise entre 1,1 et 3 meq/g. La densité de charge peut être déterminée selon la méthode Kjeldahl. Elle correspond en général à un pH de l'ordre de 3 à 9.
- 25 Parmi les polymères cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines ou ammoniums quaternaires avec des monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les alkyl- ou dialkyl(méth)acrylamides, les alkyl(méth)-acrylates, le vinylcaprolactone, le vinylpyrrolidone ; ou biens d'autres monomères tels que les esters vinyliques, l'alcool vinylique, l'anhydride maléique, le propylène-glycol,  
30 l'éthylène glycol. Les groupes alkyls ou dialkyls des fonctions amines ou ammoniums sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> et plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.
- Les amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Les amines secondaires et tertiaires sont préférentielles.
- 35 Les monomères vinyliques amino-substitués peuvent être polymérisés sous leur forme amine puis éventuellement quaternisés. Les amines peuvent être également quaternisées après la formation du polymère. Par exemple, les fonctions amines tertiaires peuvent être quaternisées par réaction avec un sel de formule R'X où R' est un  
40 radical alkyle de chaîne courte (en C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> de préférence et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) et X est un anion formant un sel hydrosoluble avec l'ammonium quaternaire.
- 45 Parmi les monomères vinyliques à fonction amines ou ammoniums quaternaires, on peut citer par exemple des composés vinyliques substitués par un groupe du type dialkylaminoalkyl (méth)acrylate, monoalkyl-aminoalkyl (méth)acrylate ; des sels de trialkyl-méthacryloxyalkyl ammonium ; des sels diallyliques d'ammonium quaternaire ; des monomères vinyliques quaternaires ayant des cycles portant des atomes d'azote tels que pyridinium, imidazolium, pyrrolidone quaternisée comme alkylvinylimidazolium, alkyl-vinylpyridinium, les sels quaternaires d'alkylvinyl pyrrolidone. Les portions alkyls de  
50 ces monomères sont de préférence des alkyls en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et plus préférentiellement des alkyls en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>.

On peut également citer comme monomères vinyliques amino-substitués, les dialkylaminoalkyl (méth)acrylates, les dialkylaminoalkyl (méth)acrylamides. Les groupes alkyls ou dialkyls sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> et plus préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

- 5 Les polymères cationiques de l'invention peuvent comprendre des mélanges de monomères vinyliques dérivés d'amines et/ou de monomères vinyliques dérivés d'ammoniums quaternaires et/ou d'autres monomères compatibles. On peut citer, à titre d'exemple :
- 10 - les copolymères de 1-vinylpyrrolidone et de sel de 1-vinyl-3-méthylimidazolium (chlorure par exemple) (appelé Polyquaternium-16 dans le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom LUVIQUAT par la société BASF ;
- 15 - les copolymères de 1-vinyl-2-pyrrolidone et de diméthylaminoéthylméthacrylate (appelés Polyquaternium-11 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom GAFQUAT (par exemple le GAFQUAT 755N) par la société GAF CORPORATION ;
- 20 - les homopolymères de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium 5 selon le CTFA) et les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium-7 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom MERQUAT 550 et MERQUAT S par la Société MERCK ;
- 25 - les sels d'acides minéraux d'aminoalkylesters d'homo et de copolymères d'acides carboxyliques insaturés ayant de 3 à 5 atomes de carbone tels que ceux décrits dans le brevet USP 4 009 256.

Parmi les polymères cationiques utilisables, on peut citer aussi les polysaccharides cationiques tels que les dérivés de cellulose cationiques et les dérivés de l'amidon cationiques.

- 30 Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer les polymères de formule :



où :

- 35 H est un reste d'anhydroglucose tel que l'amidon ou un reste d'anhydroglucose cellulosique ;

R est un alkylène, un oxyalkylène, un polyoxyalkylène ou un hydroxyalkylène ou leurs mélanges ;

- 40 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkoxyalkyle ou alkoxyaryle ; chaque groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone par unité cationique est de préférence inférieure ou égale à 20.

- 45 G<sup>-</sup> est un anion résultant de la quaternisation de l'amine NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>.

- 50 Parmi les polymères cellulosiques cationiques, on peut citer ceux vendus par la société AMERCHOL CORP. sous les noms JR et LR tels que les sels d'hydroxyéthylcellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué par un triméthylammonium (polyquaternium-10 selon le CTFA). On peut citer également les sels d'hydroxyéthyl-cellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué par le lauryl-



diméthylammonium (polyquaternium-24 selon le CTFA) comme ceux vendus sous le nom POLYMER LM200 par AMERCHOL CORP.

5 On peut citer également, comme polymères cationiques utilisables selon l'invention, les dérivés de gomme de guar cationiques tels que le chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar vendu sous les noms JAGUAR par la société CELANESE CORP.

10 On peut citer également les éthers celluloses quaternaires telles que celles décrites dans le brevet USP. 3 962 418 et les copolymères de cellulose étherifiés et d'amidon tels que ceux décrits dans le brevet US 3 958 581.

15 Les polymères cationiques de l'invention sont présents dans les compositions dans des proportions allant, de préférence, de 0,01 à 5 % en poids et de préférence de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions aqueuses de l'invention peuvent contenir en plus des électrolytes minéraux ou organiques permettant de solubiliser les polymères polyampholytes.

20 Les électrolytes utilisés sont de préférence des sels hydrosolubles minéraux tels que les sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalino-terreux ou les sels d'aluminium d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique ou d'acide organique comme l'acide citrique, lactique ou tartrique. Les électrolytes particulièrement préférés sont choisis parmi le sulfate de potassium, le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium, le nitrate de calcium, le nitrate d'aluminium, le nitrate de magnésium, le chlorure de sodium, le  
25 chlorure de potassium, le chlorure d'aluminium, le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate d'aluminium, le citrate de sodium.

Ils sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 30 % en poids et plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Le pH des compositions aqueuses conformes à l'invention est ajusté de préférence entre 3 et 11 et plus particulièrement entre 5 et 9 par l'emploi d'agents alcalinisants ou acidifiants ou de tampons. Il est important d'ajuster le pH de telle sorte que le polymère polyampholyte sous forme dissoute ou dispersée dans le milieu aqueux de la  
35 composition, puisse précipiter par dilution lors de l'étape de rinçage après application de la composition sur les matières kératiniques.

40 Les compositions selon l'invention, lorsqu'elles se présentent en particulier sous forme de shampooing comprennent une base lavante, généralement aqueuse. Cette base de tensioactifs peut également servir à solubiliser dans le milieu aqueux le ou les polyampholytes.

45 Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant et/ou pour solubiliser les polyampholytes présents dans la composition.

50 Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 30 % en poids, de préférence de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

5

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

10 Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d' aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, 15  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfocacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un 20 groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les 25 acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule (I) suivante :

30



dans laquelle :

35  $R_1$  désigne un groupement alkyle ou alkylaryle, et n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

40 A désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un reste monoéthanolamine ou triéthanol-amine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements  $R_1$  sont différents.

45 Des composés de formule (1) sont vendus par exemple par la Société CHEM Y sous les dénominations AKYPOS (NP40, NP70, OP40, OP80, RLM25, RLM38, RLMQ38 NV, RLM 45, RLM 45 NV, RLM 100, RLM 100 NV, RO20, RO 90, RCS 60, RS 60, RS 100, RO 50) ou par la Société SANDOZ sous les dénominations SANDOPAN (DTC Acid, DTC).

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

50

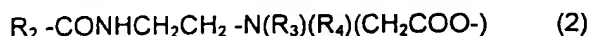
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être 55 notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les

alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ( $C_{10}$ - $C_{14}$ ) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

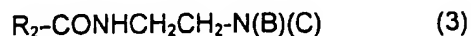
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) bêtaïnes, les sulfobêtaïnes, les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) bêtaïnes ou les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) sulfobêtaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z - \text{Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,  $\text{X}'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  ou un atome d'hydrogène  $\text{Y}'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{SO}_3\text{H}$

$R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL  $C_2\text{M}$  concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) :  
5 les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

10 On notera que les tensioactifs cationiques, dont l'utilisation n'est pas exclue, ne constituent pas des tensioactifs préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention.

15 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable des compositions de l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

20 Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir en outre des adjuvants usuels dans le domaine des compositions capillaires comme par exemple des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des épaississants, des adoucissants, des modificateurs de mousse, des colorants, des agents nacrants, des agents hydratants, des agents anti-pelliculaires ou antiséborrhéiques, des vitamines, des filtres solaires et autres.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

30 Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gels et elles conviennent principalement au lavage, au soin et/ou le coiffage des cheveux. Elles peuvent aussi se présenter sous la forme de lotions à rincer.

35 Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement non-thérapeutique des cheveux caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux mouillés une composition telle que définie ci-dessus, et après un éventuel temps de pause, qu'on effectue un rinçage à l'eau ; ledit procédé pouvant être répété plusieurs fois.

40 Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention confèrent aux cheveux, après rinçage, un remarquable effet coiffant qui se manifeste notamment par une facilité de coiffage et de maintien ainsi qu'un démêlage des cheveux mouillés amélioré sensiblement.

45 Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES

EXEMPLE DE PREPARATION 1

5

*Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole) de formule (I).*

10

Dans un réacteur avec agitation mécanique centrale, réfrigérant, thermomètre et barbotage d'azote, on introduit 49,8 g de styrène sulfonate de sodium en poudre. On introduit ensuite 63,63 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec en chlorure de triméthylammonio éthyl-méthacrylate. On introduit ensuite 300 g d'eau permutée plus 2 g de persulfate de potassium (amorceur de polymérisation). Tous ces ajouts sont faits à température ambiante.

15

On agite le milieu réactionnel à 400 tours/min pour obtenir une dissolution et une homogénéisation.

20

On effectue un barbotage d'azote. On chauffe le milieu à 72° C et on maintient cette température, sous agitation pendant 24 heures.

En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le milieu est trouble mais le polymère ne précipite pas.

25

On purifie le polymère par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'eau permutée. On récupère le précipité. On sèche en étuve sous vide et à 45° C jusqu'à obtention d'un poids constant.

30

L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 85 %.

Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à 1 % en poids.

35

Il peut se solubiliser dans l'eau à une concentration de 1 % par l'ajout d'une quantité minimale de 3,85 % en poids de NaCl.

Il peut également se solubiliser dans une base lavante constituée de :

|    |  |                |
|----|--|----------------|
| 40 | - lauryl éther sulfate de sodium ..... | 15 % en poids  |
|    | - cocoylbétaïne .....                  | 3 % en poids   |
|    | - eau ..... qsp .....                  | 100 % en poids |

à la concentration de 1 % en poids par l'ajout d'une quantité minimale de 2 % de NaCl.

45

EXEMPLE DE PREPARATION 2

*Synthèse du copolymère de styrène sulfonate de sodium et de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mole).*

50

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 48,3 g de styrène sulfonate de sodium, 98,48 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propylméthacrylamide, 500 g d'eau permutée et de 2 g de persulfate d'ammonium.

55

L'analyse élémentaire est conforme à celle du polymère théorique. Le rendement obtenu est de 91 %.

- 5 Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration de 1 % en poids. Ils peut se solubiliser dans l'eau à cette même concentration en présence d'au moins 5,66 % du poids de NaCl.

- 10 Il peut se solubiliser dans la base lavante de l'exemple 1 à cette même concentration en présence d'au moins 4,76 % en poids de NaCl.

### EXEMPLE DE PREPARATION 3

- 15 *Synthèse du copolymère de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et de chlorure de triméthyl ammonio éthyl-méthacrylate (50/50 % mole)*

- 20 On opère dans le même réacteur que celui mis en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant 47,42 g d'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, 60,25 g d'une solution aqueuse à 78,9 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio-éthyl méthacrylate.

- Avant l'introduction du monomère quaternaire, on introduit dans le réacteur le monomère sulfonique puis 200 g d'eau permutée pour une dissolution et homogénéisation à température ambiante.

- 25 On neutralise le monomère sulfonique par ajout de 26,3 g de NaOH à 35 %, sous agitation à température ambiante. On introduit ensuite le monomère quaternaire et on ajoute 150 g d'eau permutée et 2 g de persulfate d'ammonium. On agite, on effectue un barbotage à l'azote et on chauffe à 72° C pendant 24 heures. On obtient une solution trouble. Cette solution concentrée précipite dans l'eau mais le précipité est récupéré et  
30 purifié par précipitation de la solution de synthèse dans 5 l d'éthanol. On sèche en étuve jusqu'à obtention d'un poids constant. Le rendement obtenu est de 85 %.

- Le polymère obtenu se dissout directement à une concentration de 1 % en poids dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 4 % en poids dans cette base lavante, il faut  
35 rajouter du NaCl pour maintenir la solubilisation.

### EXEMPLE DE PREPARATION 4

- 40 *Synthèse du copolymère du sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique et du chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide (50/50 % mol)*

- 45 On réalise une solution aqueuse à 49,15 % d'extrait sec en sel de sodium de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique par neutralisation de l'acide par une quantité stoechiométrique de NaOH.

- Dans un réacteur identique à celui de l'exemple 1, on introduit 103,68 g de ladite solution aqueuse puis 93,43 g d'une solution aqueuse à 52,5 % d'extrait sec de chlorure de triméthylammonio propyl-méthacrylamide. On ajoute ensuite 300 g d'eau permutée et  
50 2 g de persulfate d'ammonium.

On procède ensuite dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 3. Le rendement obtenu est de 88 %.

Le polymère ainsi obtenu est insoluble dans l'eau à une concentration à 1 % et se solubilise à la même concentration en présence d'au moins 3,62 % de NaCl. Il se dissout directement à la même concentration dans la base lavante de l'exemple 1. Au delà de 5,5 % en poids, il faut ajouter un électrolyte pour maintenir sa dissolution.

5

#### **Exemple A : Shampoing**

|    |  |         |
|----|--|---------|
| 10 | Lauryl éther sulfate de sodium à 22 moles d'oxyde d'éthylène<br>vendu par la Société ALBRIGHT et WILSON sous le nom<br>d'EMPICOL ESB B/FL..... | 24 g MA |
|    | Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32 % .....   | 8 g MA  |
| 15 | Polymère de l'exemple 1 .....  | 1 g MA  |
|    | NaCl .....   | 2 g     |
| 20 | Copolymère chlorure de diméthylallylammonium/<br>acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8 %.....   | 1 g MA  |
|    | Conservateurs, parfums   |         |
| 25 | Eau..... qsp.....  | 100 g   |
|    | pH ajusté à 7 par HCl.   |         |

30 Ce shampoing possède une mousse douce et onctueuse et confère à la chevelure une bonne discipline et une bonne tenue.

#### **Exemple B : Lotion rincée**

|    |   |          |
|----|---|----------|
| 35 | Copolymère chlorure de méthacrylate de triméthyl<br>éthyl ammonium/acrylamide (42/58) véhiculé en dispersion<br>à 50 % dans l'huile ..... | 0,3 g MA |
| 40 | Polymère de l'exemple 1 .....   | 2 g MA   |
|    | NaCl .....  | 3 g      |

45 Parfums, colorants, sequestrants

Eau..... qsp..... 100 g

50 Cette lotion s'applique facilement sur les cheveux. Après rinçage, les cheveux sont faciles à démêler et à coiffer.

**Exemple C : Après-shampooing**

|    |   |          |
|----|---|----------|
| 5  | Chlorure de cetyltriméthylammonium en solution aqueuse à 29 % vendu par LONZA sous le nom de BURQUAT CT29 ..... | 1 g MA   |
|    | Chlorure de bécényl triméthyl ammonium à 80 % dans un mélange eau/isopropanol (15/81).....                      | 2 g MA   |
| 10 | Hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisé par triméthylamine .....                         | 0,5 g MA |
| 15 | Mélange alcool cétylstéarylique et cétylstéarylique oxyéthylène 33 moles d'oxyde d'éthylène (88/20).....        | 2 g      |
|    | Gomme de xanthane.....  | 0,5 g    |
|    | NaCl .....  | 3 g      |
| 20 | Polymère de l'exemple 1 .....   | 2 g      |
|    | Eau..... qsp.....   | 100 g    |
| 25 | pH ajusté à 7 avec NaOH.  |          |

Cet après-shampooing, après rinçage, apporte tenue et douceur aux cheveux.



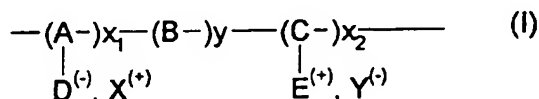
## REVENDEICATIONS

5 1. Composition pour le traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :

10 a) un polymère polyampholyte constitué d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et comportant dans la chaîne ou latéralement à la chaîne, des quantités équimolaires ou pratiquement équimolaires de charges négatives et de charges positives ; ledit polymère étant insoluble dans l'eau à une concentration supérieure ou égale à 1 % en poids et à 20° C ;

15 b) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 4 meq/g.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est choisi parmi les polymères répondant à la formule suivante :



20 dans laquelle :

- A- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe  $\text{D}^{(-)}$  ;

-  $\text{D}^{(-)}$  désigne un groupe anionique choisi dans le groupe constitué par :

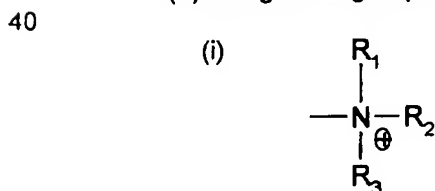
- |       |                           |   |
|-------|---------------------------|---|
| (i)   | $\text{---COO}^\ominus$   | ; |
| (ii)  | $\text{---SO}_3^\ominus$  | ; |
| (iii) | $\text{---PO}_3^\ominus$  | ; |
| (iv)  | $\text{---HPO}_3^\ominus$ | ; |

30 -  $\text{X}^+$  désigne un cation provenant de la neutralisation des groupes D par une base minérale ou organique ;

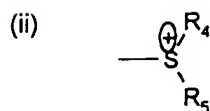
- B- désigne un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique hydrophile ou hydrophobe ;

35 - C- est un groupe résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et portant un groupe  $\text{---E}^{(+)}$  ;

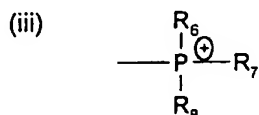
-  $\text{E}^{(+)}$  désigne un groupement cationique choisi dans le groupe constitué par :



dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{---C}_{22}$ , linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) ;



dans laquelle  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;



5 où  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents, désignent un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

-  $\text{Y}^{(-)}$  désigne un anion résultant de la neutralisation des groupes E par un acide minéral ou organique ou par quaternisation des groupes E ;

10  $x_1$ ,  $x_2$ , y désignent respectivement la concentration en mole du groupe A, du groupe B et du groupe C

15  $x_1$  et  $x_2$  étant identiques ou pratiquement identiques de telle sorte que la charge globale du polymère soit proche de zéro à un pH voisin de 7.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que dans la formule (I), la somme  $x_1 + x_2$  est supérieure ou égale à 40 % mol et y est inférieur ou égal à 60 % mol.

20 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $\text{D}^{(-)}$  désigne carboxylate et  $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ \text{D}^{(-)} \end{array}$  est choisi dans le groupe constitué par

les sels des acides carboxyliques, linéaires, ramifiés ou cycliques ; les sels des diacides carboxyliques linéaires, ramifiés ou cycliques et leurs monoesters ou monoamides.

25 5. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $\text{D}^{(-)}$  désigne sulfonate et  $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ \text{D}^{(-)} \end{array}$  est choisi dans le groupe constitué par les

sels de l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique, de l'acide vinylsulfonique, de l'acide styrène sulfonique, les sels du méthacrylate de 2-sulfoéthyle.

6. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que  $\text{D}^{(-)}$  désigne phosphonate et  $\begin{array}{c} \text{---A---} \\ | \\ \text{D}^{(-)} \end{array}$  désigne un sel de l'acide vinyl phosphonique.

30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que le groupe -B- est constitué par au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques en  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, les oléfines, le styrène et ses dérivés substitués, les esters ou les amides de l'acide (meth)acrylique en  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ ,  
35 linéaires ramifiés ou cycliques et éventuellement par au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par des macromères siliconés présentant une fonction

vinyle terminale, des monomères vinyliques, allyliques ou (meth)acryliques portant des groupes fluorés ou perfluorés.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait que le monomère

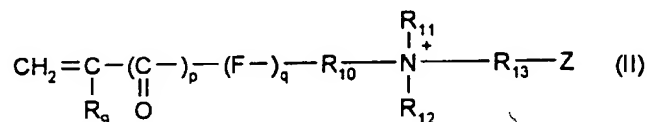


- 5 vinyliques, allyliques ou diallyliques portant une amine tertiaire E quaternisée par un halogénure d'alkyle ou un sulfate de dialkyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que le polymère de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène sulfonate de sodium/chlorure de triméthylammonio propyl (meth)acrylamide, les copolymères de styrène sulfonate de sodium/triméthyl ammonio éthylmethacrylate.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte répond à la formule suivante :

15



dans laquelle :

- 20  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  désignent, identiques ou différents un hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , linéaire ou ramifié ;

Z désigne  $\text{COO}^{(-)}$ ,  $\text{SO}_3^{(-)}$  ou  $\text{HPO}_3^{(-)}$  ;

- 25 F désigne -NH ou O ou forme avec le groupe  $\text{R}_{10}$  un cycle ou hétérocycle, aromatique ou non-aromatique en  $\text{C}_5\text{-C}_7$  ;

- $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{13}$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné divalent en particulier un groupe  $-(\text{CH}_2)_n-$  avec n entier allant de 1 à 4 ;

30

$\text{R}_{10}$  peut former avec  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  un hétérocycle en  $\text{C}_5\text{-C}_7$  ;

p vaut 0 ou 1 et q vaut 0 ou 1.

- 35 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par :

- 40 - le poly 1-vinyl-2-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;  
 - le poly 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium hydroxyde ;  
 - le poly 1-vinyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;  
 - le poly 1-vinyl-2-méthyl-3-(4-sulfobutyl) imidazolium hydroxyde ;  
 - le poly 2-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;  
 - le poly 2-méthyl-5-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;  
 - le poly 4-vinyl-1-(3-sulfopropyl) pyridinium hydroxyde ;  
 45 - le poly diméthyl (2-méthacryloxyéthyl) (3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;  
 - le polydiéthyl (2-méthacryloxyéthoxy-2-éthyl)(3-sulfopropyl) ammonium hydroxyde ;  
 - le poly 4-vinyl-4-(sulfobutyl) pyridinium hydroxyde ;  
 - le poly N-(3-sulfopropyl) N-méthacrylamidopropyl N,N-diméthyl ammonium bétaine.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le polymère polyampholyte est présent dans des concentrations allant de 0,01 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère cationique a un poids moléculaire moyen en masse d'au moins 5.000 et plus préférentiellement d'au moins 10.000.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en masse du polymère cationique varie de 10.000 à 10.000.000.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que la densité de charge cationique de polymère cationique varie de 0,9 à 4 meq/g et de préférence de 1,1 à 3 meq/g.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi dans le groupe constitué par :

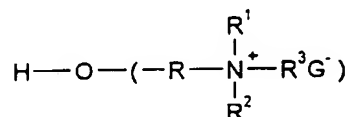
a) les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines primaires, secondaires, tertiaires ou ammoniums quaternaires

b) les polysaccharides cationiques dérivés de l'amidon ou dérivés de la cellulose ;

c) les polymères cationiques dérivés de la gomme de guar ;

d) les éthers celluloses quaternaires, les copolymères de cellulose étherifiés et d'amidon.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les polysaccharides cationiques du paragraphe b) sont choisis parmi les polymères de formule :



où :

H est un reste d'anhydroglucose tel que l'amidon ou un reste d'anhydroglucose cellulosique ;

R est un alkylène, un oxyalkylène, un polyoxyalkylène ou un hydroxyalkylène ou leurs mélanges ;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkoxyalkyle ou alkoxyaryle ; chaque groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone par unité cationique est de préférence inférieure ou égale à 20.

G<sup>-</sup> est un anion résultant de la quaternisation de l'amine NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent dans des proportions allant de 0,01 à 5 % en poids et de préférence de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un électrolyte minéral ou organique.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'électrolyte est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 30 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids.
- 10
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le pH est ajusté entre 3 et 11.
- 15
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comporte en plus une base lavante constituée d'au moins un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs choisis dans le groupe des tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques.
- 20
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la base lavante représente de 4 à 30 % en poids du poids total de la composition.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constituée d'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool inférieur.
- 25
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants choisis dans le groupe constitué par les parfums, les conservateurs, les sequestrants, les épaississants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les nacrants, les hydratants, les antipelliculaires, les antiséborrhéiques, les vitamines, les filtres solaires.
- 30
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un liquide plus ou moins épaissi, d'une lotion, d'une crème ou d'un gel.
- 35
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle est un produit à rincer pour le lavage, le soin et/ou le coiffage des cheveux.
- 40
28. Procédé de traitement non thérapeutique des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique directement sur les cheveux une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, que l'on effectue après un éventuel temps de pose, un rinçage à l'eau.
- 45

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche2742657  
N° d'enregistrement  
nationalFA 521856  
FR 9515290

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |  | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes |   |
| A   | EP 0 139 588 A (HOECHST FRANCE) 2 Mai 1985<br>---                                  |   |
| A   | EP 0 217 274 A (KAO CORP) 8 Avril 1987<br>---                                      |   |
| A   | EP 0 521 665 A (CALGON CORP) 7 Janvier<br>1993<br>---                              |   |
| A   | EP 0 470 381 A (KAO CORP) 12 Février 1992<br>-----                                 |   |
|   |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.CL.6)              |
|   |  | A61K  |
| Date d'achèvement de la recherche<br>2 Octobre 1996   |  | Examineur<br>Stienon, P                                   |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication<br>ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |   |